

ЛИТЕРАТУРА

1. М и н о у р а Ю д з и, Химия и технология полимеров, 1965, № 2, 39.
 2. М. М и х а и л о в, Хр. Б у д е в с к а, А. А. Б е р л и н, О. З о б у н о в а, Докл. АН Болгарии, 19, 803, 1966.
 3. В. К п ё р ф е г, Monatsh. Chem., 30, 33, 1916.
 4. Н. J. B a c h e g, H. J. S ch u r i n k, Recueil trav. chim., 50, 1066, 1931.
 5. N. E. Searle, Пат. США, 2444536, 1948; Chem. Abstrs, 42, 7340, 1948.
 6. J. K. St i l l e, T. A p u o c, J. Polymer Sci., A2, 1487, 1964.
 7. Y. Y w a k u r a, N. N a k a b a y s h i, Makromolek. Chem., 78, 157, 1964.
-

УДК 541.64:678.546:548.32

ИЗОМОРФИЗМ В СМЕШАННЫХ АЦЕТИЛЦИАНЭТИЛОВЫХ ЭФИРАХ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

*Б. В. Васильев, В. С. Домкин, В. А. Петренко,
М. В. Прокофьева, О. Г. Тараканов*

Известно, что химически различные вещества, кристаллизующиеся в одних и тех же формах, являются изоморфными и способны давать твердые растворы [1]. Если чисто морфологические особенности изоструктурных кристаллов обычно совпадают, то физические свойства их сильно различаются. Поэтому изучение смешанных кристаллов представляет интерес, тем более для полимерных систем, где возможности проявления изоморфизма при замене одних групп атомов другими, по нашему мнению, должны быть довольно большими.

В настоящее время опубликовано очень мало работ, посвященных изоморфизму в полимерах, и не сформулированы определенные принципы образования смешанных кристаллов [2].

Исследование изоморфных замещений в кристаллах наиболее удобно вести с помощью рентгеновских методов, так как на оптических свойствах и морфологии они слабо отражаются.

Нами в качестве объектов исследования были взяты образцы триацетата целлюлозы (ТАЦ) с $\gamma = 291$, цианэтилцеллюлозы (ЦЭЦ) с максимальной степенью замещения $\gamma = 275$ и смешанные ацетилцианэтиловые эфиры целлюлозы (АЦЭЦ) с различным

Химический состав исследуемых образцов

Образец, №	Наименование образца	Анализ готового продукта		
		$\gamma_{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}}$	$\gamma_{\text{CH}_2\text{CO}}$	$\gamma_{\text{общая}}$
1	АЦЭЦ, полученный путем переэтерификации триацетата целлюлозы	46	144	220
2	То же	47	150	197
3	"	80	108	188
4	"	86	40	126
5	"	104	48	152
6	"	113	173	286
7	"	128	22	150
8	"	150	21	171
9	"	156	22	178
10	"	176	22	198
21	АЦЭЦ, полученный ацетилированием цианэтилцеллюлозы	208	92	300
22	То же	200	100	300
23	"	149	151	300
31	ТАЦ	—	291	291
32	ЦЭЦ	275	—	275

соотношением заместителей. Последние готовили путем частичного омыления и последующего цианэтилирования триацетата целлюлозы и путем ацетилирования образцов цианэтилцеллюлоз с разной степенью замещения. Исследованные объекты и их характеристика приведены в таблице.

Рентгенографические исследования проводили на установках УРС-70 и УРС-50ИМ с использованием CuK_α -излучения, отфильтрованного Ni-фильтром; напряжение на аноде 30 кв, ток — 10 мА.

На рис. 1 приведены рентгенограммы некоторых наиболее характерных образцов смешанных эфиров, полученных путем частичного омыления и последующего цианэтилирования триацетата целлюлозы.

Для сравнения здесь же приведены рентгенограммы триацетата и цианэтилцеллюлозы ($\gamma = 275$).

Как видно из рис. 1, структура образцов смешанных ацетилцианэтиловых эфиров полностью идентична структуре ТАЦ, хотя содержание ацетильных групп в отдельных образцах не превышает 5%. Содержание цианэтильных групп в некоторых образцах достигает двух и даже больше на одно элементарное звено целлюлозы. Рентгенографическое исследование всех образцов смешанных эфиров, полученных из ТАЦ и приведенных в таблице (образцы 1—10), показало, что независимо от соотношения ацетильных и цианэтильных групп в полимере все они являются кристаллическими и имеют структуру ТАЦ.

Этот эффект, обнаруженный у эфиров целлюлозы впервые, является типичным случаем изоморфного замещения. Примеры образования смешанных кристаллов в полимерах известны у сополиамидов, сополиэфиров и среди виниловых сополимеров. Однако в описанных в литературе случаях изоморфизм вызван или одинаковой длиной сополимерных звеньев [2—4], или, как в случае сополимера *o*-фторстирола и стирола, очень малой разницей размеров изоморфно замещенных атомов [5].

Как известно [6], изоморфные вещества, образующие смешанные кристаллы, должны удовлетворять хотя бы одному из следующих условий: 1) геометрическое сходство кристаллов, то есть идентичность расположения сходных элементов в структуре обоих компонентов; 2) химическая аналогия состава, то есть одинаковый тип связей в кристаллической решетке, координация и равные размеры изоморфно замещенных групп атомов.

У исследованных нами смешанных эфиров, как видно из таблицы, имеются в совершенно разных соотношениях три типа взаимно заменяемых функциональных групп: — OH; — $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$; — OCOC_2H_5 , которые не схожи ни по размеру, ни по химическому строению, ни по полярности, ни по типу связи, которые они могут давать в кристаллической решетке.

Однако можно предполагать, что все три полимера, функциональные группы которых представлены в смешанном эфире, а именно, целлюлоза, ТАЦ и трицианэтилцеллюлоза имеют элементарные ячейки, сходные по симметрии. Тем более известно, что как целлюлоза [7], так и ТАЦ [8] принадлежат к классу C_2 и пространственной группе $C_2^2 = P2_1$.

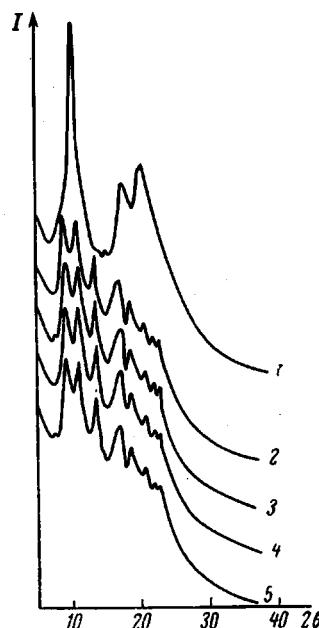


Рис. 1. Рентгенограммы:
1—ЦЭЦ; 2—АЦЭЦ, $\gamma_N = 104$, $\gamma_{\text{АЦ}} = 48$; 3 — то же, $\gamma_N = 128$, $\gamma_{\text{АЦ}} = 22$; 4 — то же, $\gamma_N = 176$, $\gamma_{\text{АЦ}} = 22$; 5 — ТАЦ, $\gamma_{\text{АЦ}} = 291$; I — относительная интенсивность

В литературе отсутствуют данные по кристаллографическому исследованию трицианэтилцеллюлозы. Поэтому нет возможности идентифицировать расположение структурных элементов в элементарной ячейке кристалла трицианэтилцеллюлозы по сравнению с ТАЦ. Но бесспорным является факт, что как и у других эфиров целлюлозы [9], оси молекул цианэтилового эфира также будут совпадать с осью c в элементарной ячейке, и период идентичности вдоль оси цепи будет иметь величину, близкую к 10,3 Å. Поэтому, вероятно, можно ожидать, что кристаллическая ре-

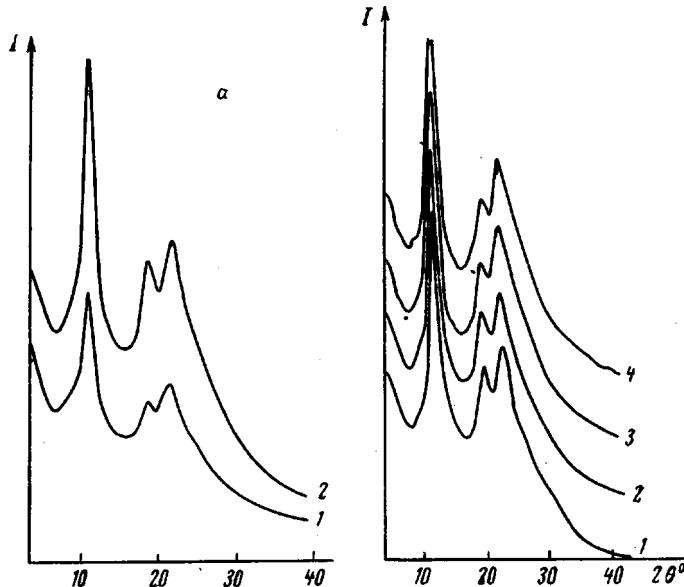


Рис. 2. Рентгенограммы:

a: ЦЭЦ, $y=208$ (1); АЦЭЦ, полученных путем ацетилирования ЦЭЦ (2); б: АЦЭЦ, полученных путем ацетилирования ЦЭЦ: 1 — образец 21; 2 — 22; 3 — 23 и 4 — ЦЭЦ, $y=275$; I — относительная интенсивность

шетка трицианэтилцеллюлозы будет иметь симметрию, близкую к симметрии решетки ТАЦ. Таким образом, будет выполняться одно из необходимых условий для проявления изоморфизма, а именно, геометрическое подобие кристаллов. В результате изоморфного замещения при образовании кристаллов АЦЭЦ из кристаллов ТАЦ сохраняется структура последнего, то есть наблюдается образование твердого раствора.

По аналогии можно было ожидать, что при ацетилировании ЦЭЦ образующийся смешанный ацетилцианэтиловый эфир будет также давать твердый раствор, но с сохранением структуры исходного эфира, т. е. ЦЭЦ.

Действительно, исследование серии образцов смешанного эфира, полученного путем ацетилирования ЦЭЦ, показало, что наблюдается сохранение структуры последней. Более того, по сравнению с исходной структурой гомоэфира в смешанном эфире наблюдается существенное уменьшение нарушений в строении кристаллической решетки (рис. 2, *a*).

Сравнивая же рентгенограммы образцов с разным соотношением заместителей, видно, что они аналогичны рентгенограмме ЦЭЦ с максимальной степенью замещения ($y=275$) (рис. 2, *b*). Это указывает не только на идентичное строение кристаллической решетки этих полимеров, но и на одинаковую степень упорядочения кристалла.

Таким образом, исследование ацетилцианэтиловых эфиров показало, что они способны образовывать смешанные кристаллы, что обуслов-

лено изоморфным замещением функциональных групп. Строение же кристаллической решетки смешанного эфира определяется строением решетки того гомоэфира, из которого он был получен.

Выводы

1. Для смешанных ацетилцианэтиловых эфиров целлюлозы показана возможность изоморфного замещения функциональных групп с сохранением кристаллической решетки исходного гомоэфира.

2. Высказано предположение, что причиной проявления изоморфизма у ацетилцианэтилцеллюлозы является геометрическое подобие кристаллов эфиров целлюлозы.

Владимирский научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
19 III 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Костов, Кристаллография, изд-во «Мир», 1965.
2. Л. Мандельер и, Кристаллизация полимеров, изд-во «Химия», 1966.
3. Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова, Высокомолек. соед., 3, 657, 1961.
4. Б. В. Петухов, С. М. Кондрашова, Химич. волокна, 1962, № 1, 55; 1962, № 4, 10.
5. G. Natta, Makromolek. Chem., 35, 94, 1960.
6. В. Д. Кузнецов, Кристаллы и кристаллизация, ГИТЛ, 1954.
7. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, ГИТЛ, 1952.
8. W. Y. Dulmage, J. Polymer Sci., 26, 277, 1957.
9. H. Temming, H. Grunert, Technical Information on Cotton Cellulose, Glückstadt, 1966.

УДК 541.64:587.311.33

О ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВОЙСТВАХ ПИРОЛИЗОВАННОГО КУПРЕНА, ПОЛУЧЕННОГО РАДИАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

A. K. Цапук, B. M. Воэжеников, И. В. Верещинский

В последнее время проявляется повышенный интерес к органическим материалам с полупроводниковыми свойствами. Полимерные материалы с сопряженными связями занимают среди них особое место. Они могут быть получены либо прямым синтезом полимеров, обладающих развитым полисопряжением, либо превращением полимеров-диэлектриков в полимеры-полупроводники путем различных воздействий, приводящих к возникновению цепи полисопряжения [1].

На примере полиэтилена Бах с сотр. [2—4] показали, что радиационное воздействие и последующий пиролиз полимера приводят к материалу с полупроводящими свойствами, причем предшествующее вакуумному пиролизу низкотемпературное окисление увеличивает диапазон температур термической обработки и выход конечного продукта.

Известно, что преобладающим продуктом γ -радиолиза ацетилена является купрен [5, 6] — аморфный, мелкодисперсный порошок желтого цвета, обладающий рядом специфических свойств: нерастворимостью во всех известных растворителях, термостойкостью и т. д. Исследование электрических свойств купрена и продуктов его превращений представляет известный интерес. Данные об электрических свойствах купрена в литературе, по-видимому, отсутствуют.